

PAT-NO: JP405271904A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05271904 A

TITLE: PRODUCTION OF CUBIC BORON NITRIDE FILM

PUBN-DATE: October 19, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAZO, TORAO

SUZUKI, MAKOTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KK LINES

N/A

APPL-NO: JP04068529

APPL-DATE: March 26, 1992

INT-CL (IPC): C23C014/06, C23C014/32 , C23C028/04

US-CL-CURRENT: 427/530

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent a film from being peeled off when the film is formed by successively forming a titanium nitride film and a silicon nitride film on an iron-based base material and then forming a cubic boron nitride(cBN) film by ion plating.

CONSTITUTION: When a cBN film is formed on an iron-based base material 19 by ion plating, a titanium nitride film and a silicon nitride film are successively formed as the intermediate layers by ion plating. The titanium nitride film has an excellent affinity for the base material, the silicon nitride film has the excellent affinity for the cBN film, and the titanium nitride film has the good affinity for the silicon nitride film. The order of the thermal expansion coefficient of each film is found to be silicon nitride < cBN < substrate 19, and hence the compressive stress is relieved by using the silicon nitride film as the intermediate layer directly below the cBN film. Consequently, the cBN film is excellently formed on the silicon nitride film as the intermediate layer.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271904

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/06	7308-4K		
	14/32	7308-4K		
	28/04			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-68529	(71)出願人	000138912 株式会社ライムズ 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階
(22)出願日	平成4年(1992)3月26日	(72)発明者	田雑 寅夫 東京都港区西新橋1丁目7番2号 株式会社ライムズ内
		(72)発明者	鈴木 誠 東京都港区西新橋1丁目7番2号 株式会社ライムズ内
		(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 立方晶窒化硼素膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】鉄系基材上に立方晶窒化硼素膜を成膜中で剥離することなく形成することが可能な立方晶窒化硼素膜の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】鉄系基材上にイオンプレーティング法により窒化チタン膜および窒化珪素膜を順次成膜した後、同イオンプレーティング法により立方晶窒化硼素膜を成膜することを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄系基材上にイオンプレーティング法により窒化チタン膜および窒化珪素膜を順次成膜した後、同イオンプレーティング法により立方晶窒化硼素膜を成膜することを特徴とする立方晶窒化硼素膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、立方晶窒化硼素膜の製造方法に関する

## 【0002】

【従来の技術】立方晶窒化硼素（以下cBNと略す）は、天然に産出されない化合物で、1985年に高温高压法により合成された。前記cBN膜の製造方法としては、従来より次のような方法が知られている。

【0003】（1）特開昭62-47472号公報、特開昭60-43617号公報には、比較的高密度のプラズマが得られるホロカソード銃を利用した反応性イオンプレーティング法により前記cBNを製造することが開示されている。

（2）特開平2-25562号には、超硬合金基材に中間層として窒化チタン膜を形成し、この上にcBN膜を成膜する方法が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記（1）のホロカソード銃を利用した反応性イオンプレーティング法では基材（特にSUS304、SKH51などの鉄系基材）に前記cBN膜を直接成膜した場合、成膜中にcBN膜が剥離するという問題があり、所定の付着力を有するcBN膜を形成することが実質的に困難であるという問題があった。また、前記（2）の方法にあっても前記cBN膜が成膜中に容易に剥離するという問題があった。

【0005】本発明は、前記従来の問題点を解決するためになされたもので、鉄系基材上に立方晶窒化硼素膜を成膜中で剥離することなく形成することが可能な立方晶窒化硼素膜の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、鉄系基材上にイオンプレーティング法により窒化チタン膜および窒化珪素膜を順次成膜した後、同イオンプレーティング法により立方晶窒化硼素膜を成膜することを特徴とする立方晶窒化硼素膜の製造方法である。前記鉄系基材としては、例えばSUS304、SKH51等からなる基材を挙げることができる。

【0007】前記窒化チタンは、化学量論的にはTi/Nの原子比が1/1であるが、必ずしも前記原子比であるものを用いなくてもよい。前記窒化チタン膜の厚さは、0.1～20μm、より好ましくは0.5～10μmにすることが望ましい。

【0008】前記窒化珪素は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であることが

最も好ましいが、Si/Nの原子比が3/4からずれたものでもよい。前記窒化珪素膜の厚さは、0.1～10μm、より好ましくは0.5～10μmにすることが望ましい。

## 【0009】

【作用】本発明は、鉄系基材上にイオンプレーティング法によりcBN膜を成膜するに際し、中間層として窒化チタン膜および窒化珪素膜をイオンプレーティング法により順次成膜する。前記窒化チタン膜は、前記鉄系基材に対して優れた親和性を有し、かつ前記窒化珪素は前記cBN膜に対して優れた親和性を有し、さらに前記窒化チタン膜および窒化珪素膜は互いに良好な新和性を有する。また、前記各膜の熱膨張係数については、窒化珪素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）<cBN<窒化チタン<鉄系基材の関係になっているため、前記cBN膜直下の中間層として窒化珪素膜を用いることによって前記cBN膜の圧縮応力が緩和される。したがって、成膜中にcBN膜が剥離されることなく前記中間層としての窒化珪素膜上にcBN膜を良好に成膜することができる。

【0010】また、前記イオンプレーティング法において鉄系基材上に絶縁材料からなる中間層を成膜すると、プラズマが次第に消滅して成膜ができなくなる。本発明のように中間層として導電性が良好な窒化チタン膜を成膜することによってイオンプレーティング時におけるプラズマの消滅を抑制することができ、良好な成膜を遂行することができる。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1および図2を参照して詳細に説明する。

【0012】図1は、実施例で使用したイオンプレーティング装置を示す概略横断面図、図2は図1のII-II線に沿う断面図である。図中の1は、正方形筒状の真空チャンバであり、このチャンバ1の上部側壁には該チャンバ1内を所定の真空度に維持するための真空ポンプと連通する排気管2が設けられている。また、図中の3は蒸着源である。この蒸着源3は、前記チャンバ1の底部に設置されたルツボ4と、前記チャンバ1の側壁下部に設けられ、前記ルツボ4に電子ビームを照射するための電子銃5と、前記ルツボ4の上方付近に配置され、前記電子銃5からの電子ビームを偏向させて前記ルツボ4内の蒸着材料に照射するための一対の偏向磁石6とから構成されている。

【0013】前記チャンバ1の一側壁外面には、プラズマ発生源としてのプラズマ銃7が設けられており、前記プラズマ銃7の後部にはアルゴン（Ar）等の所定のガスを導入するための導入管（図示せず）が設けられている。前記プラズマ銃7が設けられた前記チャンバ1の側壁外面には、絞りコイル8が設けられ、かつ同側壁にはプラズマの絞り部9が設けられている。前記プラズマ銃7が設けられた前記チャンバ1の一側壁を除く他の3つ

の側壁には、3つの支持軸10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>、10<sub>3</sub>が前記プラズマ銃7と同一平面内に位置するように貫通して挿入されている。前記各支持軸10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>、10<sub>3</sub>の前記チャンバ1内に位置する先端には、矩形状をなす対向電極11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>がそれぞれ固定されている。前記各対向電極11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>のうち対向電極11<sub>1</sub>は、前記プラズマ銃7が設けられた側壁に対向されている。残りの2つの対向電極11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>は互いに平行となるように対向して配置され、かつ前記対向電極11<sub>2</sub>は前記電子銃5が設けられた前記チャンバ1の側壁の内面近傍に配置されている。前記各対向電極11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>は、互に対向する面がS極となるように矩形状の永久磁石12<sub>1</sub>、12<sub>2</sub>、12<sub>3</sub>が内蔵されている。前記各支持軸10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>、10<sub>3</sub>は、前記プラズマ銃7と電気的に接続され、かつ前記各部材を接続する配線には前記プラズマ銃7に負電位を印加するための直流電源13が介装され、プラズマの精製に際して前記プラズマ銃7と前記各対向電極11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>との間で電位勾配を付与できるようになっている。前記プラズマ銃7が設けられた前記チャンバ1の側壁を除く他の3つの側壁の外表面近傍には、3つの空心コイル14<sub>1</sub>、14<sub>2</sub>、14<sub>3</sub>が前記各対向電極11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>と対応して配置されている。

【0014】前記チャンバ1内のシート状プラズマ生成領域の上方近傍には、基材を保持するためのホルダ15が配設されており、かつ該ホルダ15は回転軸16により支持、吊下されている。前記回転軸16は、可変直流電源17および高周波電源21に接続され、前記回転軸16を通して前記ホルダ15に電圧が印加されるようになっている。前記チャンバ1の側壁下部には、反応ガスの導入管18が連結されている。次に、前述したイオンプレーティング装置を用いてcBN膜を成膜する方法を説明する。

【0015】まず、ホルダ15にSKH51からなる鉄系基材19を保持し、蒸着源3のルツボ4内にTiを収容した後、図示しない真空ポンプを作動して真空チャンバ1内のガスを排気管2を通して排気してチャンバ1内の圧力を $8 \times 10^{-6}$ Torrに排気した後、ガス導入管18からN<sub>2</sub>とArの混合ガス(N<sub>2</sub>:Arのガス流量比は9:1)を真空チャンバ1内に供給した。つづいて、可変直流電源17および高周波電源21から回転軸16及びホルダ15を通して鉄系基材19に-100Vの直流電圧および400Wの高周波電力を印加しながら、電子銃5から電子ビームを放出し、一対の偏向磁石6により前記電子ビームを前記ルツボ4内に収容したTiに照射して溶融、蒸発させた。同時に、プラズマ銃7にアルゴンガスを供給し、前記プラズマ銃7よりプラズマを生成することにより、前記プラズマ銃7に対向して配置され、電源13により前記プラズマ銃7との間で電位勾配を持たせた3つの対向電極11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11

3によりプラズマ20がチャンバ1内に絞り部9を通して引き出した。この時、前記各対向電極11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>は、互に対向する面がS極となるように矩形状の永久磁石12<sub>1</sub>、12<sub>2</sub>、12<sub>3</sub>が内蔵され、かつ前記対向電極11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>の背面(チャンバ1の側壁外面近傍)に空心コイル14<sub>1</sub>、14<sub>2</sub>、14<sub>3</sub>が配置されているため、ホルダ15の下方近傍に前記各磁石12<sub>1</sub>、12<sub>2</sub>、12<sub>3</sub>の背面のN極から対向面のS極に向かう強力な磁場(磁束密度)が発生する。このような磁場が発生すると、前記プラズマ銃7から引き出されたプラズマ20は前記各磁束密度に絡まって前記各磁石12<sub>1</sub>、12<sub>2</sub>、12<sub>3</sub>に引き込まれるため、前記ホルダ15の下方近傍においてシート状となり、高密度化される。また、前記空心コイル14<sub>1</sub>、14<sub>2</sub>、14<sub>3</sub>への供給電流量を調節することにより、さらに強力な磁束が発生され、一層高密度化されたシート状プラズマが形成される。しかも、前記空心コイル14<sub>1</sub>、14<sub>2</sub>、14<sub>3</sub>への供給電流量を調節により前記シート状プラズマ20の平面形状が制御される。

【0016】このようなプラズマ密度の高いシート状プラズマ20を前記ホルダ15(基材19)の下方近傍に生成することにより、前記蒸着源3により蒸気化されたTiが前記プラズマ20内に上昇する過程で効率よくイオン化されると共に、前記供給されたN<sub>2</sub>ガスも前記プラズマ20内で活性化される。イオン化されたTi(正イオンのTi)は、前記電圧が印加された前記鉄系基材19側に加速、衝突されると共に前記活性化されたN<sub>2</sub>と反応することにより前記基材19表面に厚さが1.2μmのTiN膜が高速成膜された。

【0017】次いで、前記イオンプレーティング装置を用いて、前記鉄系基材19のTiN膜上に下記に示す条件により厚さ1.0μmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を成膜し、さらに前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上に下記に示す条件により厚さ1.0μmのBN膜を成膜した。

(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の成膜条件)

全圧:  $1.9 \times 10^{-3}$ Torr

N<sub>2</sub>/Arガス流量比: 1/5

基板電圧: -100VのDC

400WのRF

(BNの成膜条件)

全圧:  $1.9 \times 10^{-3}$ Torr

N<sub>2</sub>/Arガス流量比: 1/5

基板電圧: -200VのDC

500WのRF

基材温度: 500~600℃

【0018】本実施例により成膜されたBN膜は、赤外線吸収スペクトルにより立方晶窒化硼素膜(cBN膜)であることが確認された。また、前記BN膜の成膜において、成膜中に前記BN膜の剥離が全く発生せず、良好に成膜することができた。

5

【0019】これに対し、前記SKH51からなる鉄系基材上に前記窒化チタンおよび窒化珪素からなる中間層を介在させずに前記実施例と同様な条件でBN膜を直接成膜した。その結果、成膜中に剥離を生じ、チャンバから取り出した鉄系基材表面にはBN膜が全く成膜されていないかった。なお、前記実施例では鉄系基材としてSKH51を用いたが、SUS304からなる鉄系基材を用いても実施例と同様にcBN膜を成膜することができた。

【0020】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明によれば鉄系基材上に立方晶窒化硼素膜を成膜中で剥離することなく形成することが可能な立方晶窒化硼素膜の製造方法を提

6

供することができる。

【図面の簡単な説明】

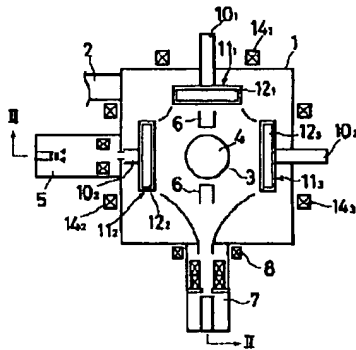
【図1】実施例で使用したイオンプレーティング装置を示す概略横断面図。

【図2】図1のII-II線に沿う断面図。

【符号の説明】

1…真空チャンバ、3…蒸着源、4…ルツボ、5…電子銃、7…プラズマ銃、11<sub>1</sub>、11<sub>2</sub>、11<sub>3</sub>…対向電極、12<sub>1</sub>、12<sub>2</sub>、12<sub>3</sub>…永久磁石、14<sub>1</sub>、14<sub>2</sub>、14<sub>3</sub>…空心コイル、15…ホルダ、17…可変直流電源、18…ガス導入管、19…鉄系基材、20…プラズマ、21…高周波電源。

【図1】



【図2】

